Über

Halogen- und Azothioderivate des 1-Phenylpyrazols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Heinrich Simon

aus Tann (Rhoengebirge).

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

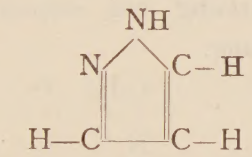
1904.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0137

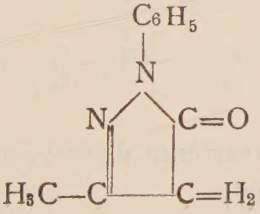
Theoretischer Teil.

Seit L. Knorr im Jahre 1883 bei dem Studium der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester einen Körper erhielt, der sich, wie die späteren Untersuchungen ergaben, von dem heterocyklischen Ring:

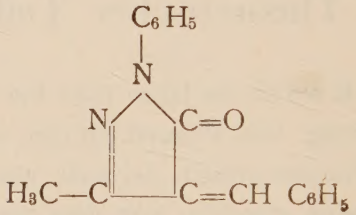


ableitete und als Pyrazol bezeichnet wurde, ist eine der interessantesten Körperklassen entstanden, die eine ausgedehnte Bearbeitung erfahren hat, und von der uns heute eine ansehnliche Literatur zu Gebote steht.

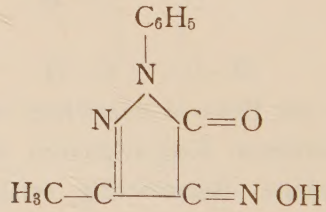
Der Ausgangskörper zur Darstellung zahlreicher Verbindungen dieser Reihe ist das schon oben angeführte Reaktionsprodukt von Acetessigester und Phenylhydrazin das 1 Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon:



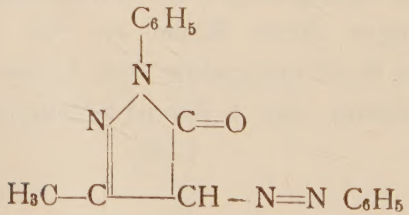
das durch Reduktion Phenylmethylpyrazol lieferte und durch Anlagerung von Jodmethyl das Antipyrin ergab. Dieses Methylpyrazolon ist ferner dadurch ausgezeichnet, dass die beiden Wasserstoffatome in 4-Stellung sehr leicht ersetzbar sind. Durch Einwirkung von Benzaldehyd entsteht das Benzylidenpyrazolon:



Durch Einwirkung von salpetriger Säure die Isonitrosoverbindung:

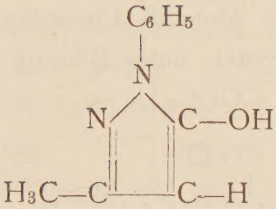


während mit Diazobenzolchlorid Azokörper von der Zusammensetzung

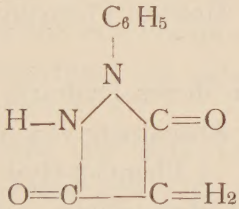


gebildet werden.

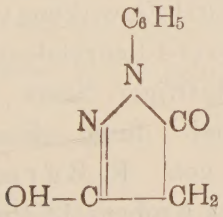
Andererseits reagieren diese Verbindungen auch in der Phenolformel:



Eine diesem 1 Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon sehr ähnliche Verbindung wurde von A. Michaelis und R. Burmeister[1] durch Einwirkung von Chlormalonsäureester auf Phenylhydrazin dargestellt. Sie gaben derselben anfänglich die Formel eines 1 Phenyl-3-5-Pyrazolidons:



Michaelis und Röhmer[2] machten es aber später wahrscheinlich, dass nicht in 2-Stellung, sondern in 3-Stellung ein Wasserstoffatom gebunden ist, und der Verbindung somit die Formel eines 1 Phenyl-3-Hydroxyl-5-Pyrazolons:



1) Ber. 25. 1511.
2) Ber. 31. 3003.

zukommt. Diese Verbindung bildet sich in der Weise, dass ein Molekül Phenylhydrazin auf den Chlormalonsäureester unter Bildung des Hydrazids

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CO\,NH\,.\,NH\,C_6H_5 \end{array}$$

einwirkt. Aus diesem Körper entsteht durch weitere Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin das Hydrazid der Malonsäure, indem das Chloratom durch Wasserstoff ersetzt wird, wobei ein Molekül Phenylhydrazin in Benzol und Stickstoff zerfällt. Die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure verbindet sich mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin zu dessen salzsaurem Salz.

Verseift man dieses Hydrazid der Malonsäure, so entsteht unter Abspaltung von Alkohol und unter Ringschluss das 1 Phenyl-3-Hydroxyl-5-Pyrazolon, dessen weitere Untersuchung auf Anregung von Herrn Prof. Dr. A. Michaelis in vorliegender Arbeit zur Ausführung gelangte.

Dieses Pyrazolon reagiert sowohl in der Methylen- wie in der Phenolformel Ganz analog wie das 1 Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon bildet auch dieses Hydroxylpyrazolon durch Einwirkung von Benzaldehyd das 1 Phenyl-3-Hydroxyl-4-Benzylidenpyrazolon durch Einwirkung von salpetriger Säure die Isonitroso-verbindung, während durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid von R. Burmeister[1] das 1-Phenyl-3-Hydroxyl-4-Azobenzol-5-Pyrazolon und von

1) Ber. 25, 1511.

S. Mitscherlich[1] durch Einwirkung von Diazotoluolchlorid das 1-Phenyl-3-Hydroxyl-4-Diazotoluol-5-Pyrazolon erhalten wurde. Diese beiden letzten Körper sind in der vorliegenden Abhandlung genauer untersucht worden.

Dem Phosphoroxychlorid und Oxybromid gegenüber reagiert das Phenylhydroxylpyrazolon, wie seine in 4-Stellung substituierten Derivate ausschliesslich in der Phenolform.

A. Michaelis und H. Röhmer[2] erhielten durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Hydroxylpyrazolon das symmetrische 1-Phenyl-3,5-Dichlorpyrazol, während es W. Danzfuss[3] auf analogem Wege gelang mit Phosphoroxybromid das 1-Phenyl-3,5-Dibrompyrazol (in nahezu reinem Zustande) darzustellen.

Weitere Versuche mit dem 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon ergaben, dass sich dieses gegen Phosphoroxychlorid ganz analog verhielt. Michaelis und Röhmer,[4] ebenso Michaelis und Pasternack[5] zeigten, dass man so glatt das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol erhielt. C. Mayer[6] fand später, dass auch aus dem 1-Phenyl-5-Methyl-3-Pyrazolon mit Phosphoroxychlorid das 1-Phenyl-5-Methyl-3-Chlorpyrazol gebildet wurde.

Es war auf diese Weise gelungen die Halogene

---

1) Inaug.-Dissert. Rostock.
2) Ber. 31. 3003.
3) Privatmitteilung.
4) Ber. 31. 3193.
5) Ber. 32, 2398.
6) Inaug.-Dissert. Rostock 1903.

in 5- bez. 3-Stellung oder 3- und 5-Stellung in das Phenylpyrazolon einzuführen, während früher durch direkte Einwirkung von Halogen auf das Pyrazol Derivate entstanden, die das Halogen an anderer Stelle gebunden hielten. Es geht das aus den Arbeiten von L. Knorr,[1] E. Buchner,[2] M. Fritsch,[3] L. Balbiano[4] und O. Severini[5] zur Genüge hervor. Man hatte bei diesem Verfahren die Beobachtung gemacht, dass die 4-Stellung (d. i. die vom Stickstoff entfernteste Stellung) stets zuerst durch Halogen substituiert wurde. Es war infolgedessen nicht möglich, auf diese Weise ein Halogenpyrazol darzustellen, dass etwa nur in 3- oder 5-, oder nur in beiden Stellungen halogeniert war.

Durch eine Reihe von Untersuchungen, die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren unter Anwendung der verschiedensten Pyrazolone ausgeführt wurden, konnte festgestellt werden, dass durch die Einwirkung des Phosphoroxychlorids bei allen Pyrazolonen 5 Chlorpyrazole entstehen.

So stellten u. a. unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Michaelis, U. Voss[6] ein in 3- und 4-Stellung methyliertes 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-4-Chlorpyrazol dar, während Greiss[7] ein ent-

1) Ber. 28, 715, 698; L. Knorr und J. Machdonald. Ber. 27, Ref. 638; L. Knorr und H. Laubmann. Ber. 21, 1208; Ann. 279, 227.
2) Ber. 22, 2166.
3) Ber. 26. Ref. 284; Ann. 273, 262, 264.
4) Ber. 26, Ref. 194; 22, Ref. 556; 23, 1450—1453.
5) Ber. 25, Ref. 941.
6) Inaug.-Dissert. Rostock 1901.
7) Inaug.-Dissert. Rostock 1901.

sprechendes Aethyl- und Benzylderivat erhielt. R. Pasternack[1] untersuchte das Einwirkungsprodukt von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin, Th. Sudendorf[2] dasjenige auf Tolypyrin, Bender[3] liess Phosphoroxychlorid auf ein Pyrazolon einwirken, das in 4-Stellung eine Benzoylgruppe enthielt. C. Grohmann[4] stellte gewissermassen die Muttersubstanz sämtlicher Phenylchlorpyrazole dar, nämlich das 1-Phenyl-5-Chlorpyrazol, welches keine weiteren Gruppen mehr im Pyrazolkern enthielt.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese letzte Verbindung entstand ein 4-5-Dichlorpyrazol, welches gegen weitere Einwirkung von Chlor beständig war. Es gelang mir dagegen vermittelst des symetrischen 1-Phenyl-3,5-Dichlorpyrazols leicht das höchsthalogenierte Phenyltrichlorpyrazol durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu erhalten.

L. Balbiano[5] hatte bereits im Jahre 1889 durch längeres Kochen von Brom mit dem von ihm vorher dargestellten 1-Phenyl-4-Brompyrazol ein 1-Phenyl-3,4,5-Tribrompyrazol erhalten, doch ist von einem auf analogem Wege erhaltenen Trichlorpyrazol in der Literatur nichts bekannt, obwohl das 1-Phenyl-4-Chlorpyrazol durch direkte Einwirkung von Chlor auf das 1-Phenylpyrazol von ihm erhalten worden war.

---

1) Ber. 32, 2398.
2) Ber. 33, 2615.
3) Ber. 36, 523.
4) Inaug.-Dissert. Rostock 1902.
5) Ber. 22, Ref. 556.

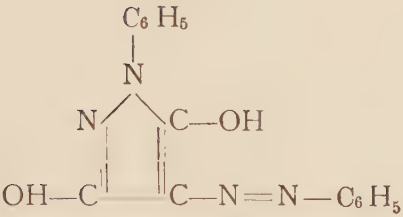
Versuche, von diesen von mir erhaltenen trihalogenierten Pyrazolen zum Pyrazolin zu gelangen, ergaben, dass das Halogen sehr fest gebunden ist und daher nur Spuren eines Pyrazolins nachgewiesen werden konnten.

Dieselbe Erscheinung hat bereits C. Grohmann[1] in einer früheren Arbeit beobachtet, indem es diesem ebenfalls misslang, das Phenyl-5-Chlorpyrazol in das Pyrazolin überzuführen.

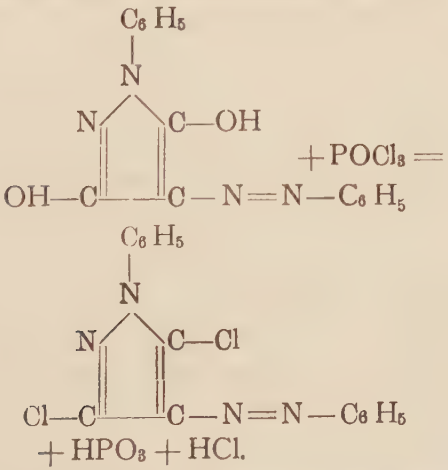
Es wäre von grossem Interesse gewesen, von diesen trihalogenierten Phenylpyrazolen auf dem von A. Michaelis aufgefundenen Weg zu thiopyrinähnlichen Körpern zu gelangen. Allein da diese Verbindungen keine basische Eigenschaften mehr besitzen, geht ihnen auch die Fähigkeit ab, sich mit Jodalkylen zu vereinigen, so dass also die Darstellung der oben erwähnten Körper ausgeschlossen ist. Diese Erscheinung tritt auch bei den in dieser Arbeit dargestellten Phenyl - Dichlorazopyrazolen zu Tage.

Wie bereits hervorgehoben, sind A. Michaelis und H. Röhmer durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenylpyrazolone zu Phenylchlorpyrazolen gelangt, wobei diese Pyrazolone in der Hydroxylform reagieren. Man kann nun auch die oben aufgeführten Azoverbindungnn des 1-Phenyl-3-Hydroxyl-5-Pyrazolon als Phenolderivate auffassen:

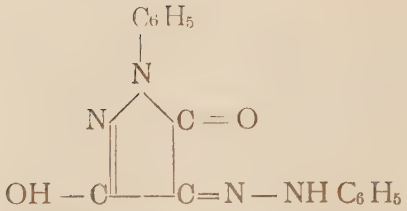
1) Inaug.-Dissert. Rostock 1902.



Es erschien daher nicht unwahrscheinlich, dass sich auch diese Verbindungen in Chlorpyrazole überführen liessen. Der Versuch ergab in der Tat, dass diese Umwandlung leicht möglich ist, wenn man Phosphoroxychlorid bei Wasserbadtemperatur auf die entsprechenden Phenylazopyrazolone einwirken lässt. Die Reaktion geht bei diesen Versuchen so vor sich, dass die beiden Hydroxylgruppen gegen Chlor ersetzt werden, entsprechend der Gleichung:



Diese Bildung der Chlorpyrazole spricht entschieden dafür, dass in der Muttersubstanz ein wahrer Azorest in 4-Stellung eingetreten ist und nicht etwa ein Hydrazonrest, dass also dieser Verbindung nicht etwa diese Konstitution:



zukommt. Denn es ist nicht anzunehmen, dass ein H-Atom von der Seitenkette in den Pyrazolring wandert, wohl aber, dass im Ring selbst eine derartige Verschiebung eintreten kann.

An der Diskussion über die Konstitution gemischter Azoverbindungen haben sich in erster Linie Japp und Klingemann,[1] V. Meyer,[2] v. Pechmann,[3] Bamberger,[4] Claisen,[5] A. Bülow[6] beteiligt und wichtiges Material zu deren Erforschung beigetragen. In neuester Zeit hat A. Eibner[7] die Untersuchungen über die Constitution des 1-Phenyl-3-Methyl-4-Azobenzolpyrazoles zusammengefasst. Für die Annahme der Azoformel würde der Umstand sprechen, dass die Verbindung mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung bildet, also die Imidogruppe in derselben nicht vorhanden ist. Für die Hydrazoformel liesse sich anführen, dass die Verbindung in Alkali leicht löslich ist, da das Imidowasserstoffatom saurer Natur sein

1) Ann. 247, 190.
2) Ber. 21, 11.
3) Ber. 25, 3190
4) Ber. 25, 3201.
5) Ber. 21, 1697.
6) Ber. 32, 2880; 33, 3362; 35, 915, 2187.
7) Ber. 36, 2687.

kann. Diese Löslichkeit lässt sich aber ebenso gut bei der Azo-Formel erklären, da eine Verbindung mit einem Hydroxyl in 3-Stellung sich in Alkali lösen muss.

Das Chloratom ist in den 5-Chlorpyrazolen im allgemeinen sehr fest gebunden. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, mit Ammoniak, Anilin u. s. w. gelang es z. B. nicht, das Chlor in dem 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol zu ersetzen. Auch konnte diese Verbindung nur schwer durch Reduktion in das 1-Phenyl-3-Methylpyrazol übergeführt werden. In einem Derivat des Chlorpyrazols, in welchem in 4-Stellung Benzoyl eingeführt war, zeigte sich jedoch das Chlor als bei weitem reaktionsfähiger. Fr. Bender[1] zeigte, dass das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Chlorpyrazol mit Ammoniak leicht in ein 5-Amidopyrazol, mit Anilin in ein 5-Anilidopyrazol und mit alkoholischem Alkali in ein Hydroxylpyrazol überzuführen ist. Dieselbe Erscheinung ergab sich nun bei der Einwirkung solcher Agentien auf das 1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-Azobenzol (resp. p. Azotoluol)-pyrazol.

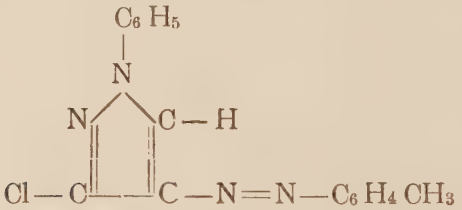
Bei der Behandlung dieser Verbindung durch alkoholisches Alkali wurde ein Chloratom durch Hydroxyl resp. bei der Behandlung mit Alkali und Zink das Chloratom gegen Wasserstoff ersetzt.

Um zu entscheiden, welches der beiden Chloratome hierbei in Angriff genommen wurde, liess ich auf das von A. Michaelis und H. Röhmer[2] dargestellte 1-Phenyl-3-Chlor-4,5-Pyrazolon Diazo-

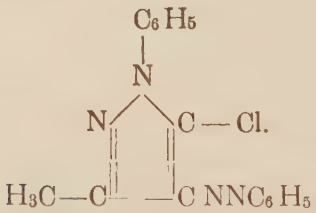
1) Ber. 36, 523.
1) Ber. 31, 3003.

benzolchlorid einwirken. Hierbei erhielt ich einen Körper, der denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften, besass, wie der durch Einwirkung von alkoholischem Alkali auf das 1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-Azobenzolpyrazol erhaltene. Hierdurch war bewiesen, dass das ersetzte Cl-Atom in 5-Stelluug stand.

Durch Reduktion des 1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-p. Azotoluolpyrazols mit Alkali und Zink wurde immer nur ein Chloratom durch Wasserstoff, und zwar auch hier in 5-Stellung, ersetzf. Der erhaltene Körper von der Formel:



ist isomer mit dem von A. Michaelis und A. R. Leonhardt[1] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 1-Phenyl-3-Methyl-4-Azobenzol-5-Pyrazolon erhaltenen 1-Phenyl-3-Methyl-4-Azobenzol-5-Chlorpyrazol:



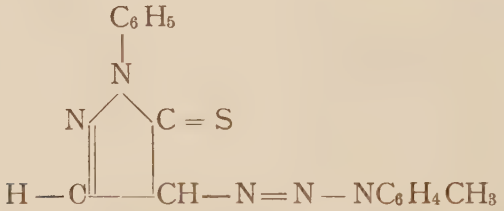
Die Schmelzpunkte differieren um 3 °; der erste schmilzt bei 106, der andere bei 109 °.

1) Ber. 36, 3597.

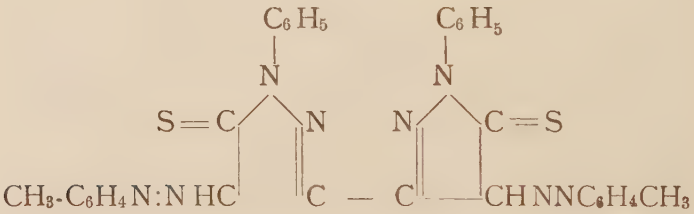
Auch das 1-Phenyl-3-Chlor-4-Azobenzolpyrazol wurde auf analoge Weise erhalten. Diese beiden Körper werden im Gegensatz zu den entsprechenden Dichlorpyrazolen durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure in sehr schwer lösliche salzsaure Salze verwandelt und geben somit die Möglichkeit, Jodmethylate von ihnen zu erhalten. Versetzt man die rotgefärbten Lösungen derselben in konzentrierter Salzsäure mit Wasser, so tritt sofort Dissociation ein, die hellgelbe Base scheidet sich aus, ein Zeichen, dass tatsächlich ein salzsaures Salz vorgelegen hat. Die entsprechenden Dichlorpyrazole werden beim Übergiessen mit konzentrierter Salzsäure nicht verändert, aber färben die Säure hellgelb. Bei Wasserzusatz bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar.

Von besonderem Interesse war das Verhalten meiner Dichlorpyrazole gegen Schwefelammonium. Während man erwarten sollte, dass durch die reduzierenden Eigenschaften des Schwefelammoniums resp. des Schwefelwasserstoffs eine Überführung der Azo- in die Hydrazogruppen erfolgen müsste, trat das Cl-Atom in 5-Stellung aus unter Bildung von H Cl und eine Hydrosulfylgruppe besetzte diese Stelle. Die Reaktion trat bei ganz kurzer Einwirkung bereits nach einmaligem Aufkochen ein. Jedoch war es immer mit Schwierig keiten verknüpft gute Ausbeuten zu erhalten, da nur ein Teil des angewandten Dichlorpyrazols in Reaktion trat. Setzte ich das Kochen aber ungefähr sechs Stunden lang fort, so bildete sich ein bedeutend höher schmelzender Körper (232°), der

eine Halogenreaktion nicht mehr zu erkennen gab. Da die Ausbeute bei diesem letzten Versuch sehr gering war, indem anscheinend eine innere Spaltung des Ringes vor sich ging, konnte ich nur feststellen, dass in diesem Körper ein Atom Schwefel im Molekül enthalten ist. Ich muss es daher dahingestellt sein lassen, ob ein 1 Phenyl-4-Azotoluol-5-Thiopyrazolon

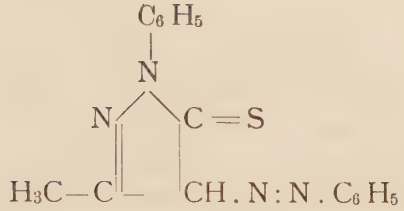


oder vielleicht ein 1-Phenyl-4-Azotoluol-5-Thio 3-Bispyrazolon entstanden ist:



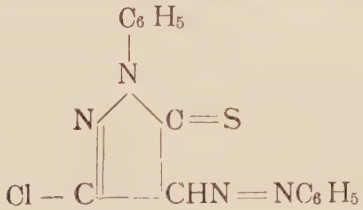
Wäre der erste von beiden Fällen eingetreten, so wäre dieser Körper isomer mit dem von R. Leonhardt[1] durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf 1-Phenyl-3-Methyl-4-Azobenzol-5-Chlorpyrazol erhaltenen 1-Phenyl-3:Methyl-4-Azobenzol-5-Thiopyrazolon:

1) Privatmitteilung.

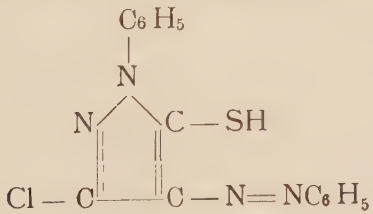


welcher bei 97° schmilzt und nicht dieses dunkelviolett bis schwarz glänzende Aussehen besitzt. Bei den Schmelzpunkten ist auch eine derartige Differenz zu verzeichnen, dass ich die zweite Möglichkeit als die wahrscheinlichere in Betracht ziehen möchte.

Für die von mir durch kurze Einwirkung von Schwefelammonium auf das Dichlorpyrazol erhaltene Verbindung lassen sich zwei Konstitutionsformeln aufstellen. Einerseits kann man dieselbe als ein Derivat eines Thiopyrazolons betrachten:



andererseits als ein 5-Thiophenolpyrazol:



Obwohl man durch die leichte Bildung von Estern, Sulfiden und Sulfonen und das erhaltene Quecksilbersalz zu der Annahme kommen kann, dass

ein 1-Phenyl-3-Chlor-4-Azo-5-Thiophenolpyrazol vorliegt, soll doch nicht in Abrede gestellt werden, dass der Körper nicht auch nach der Pyrazolonformel reagieren kann. Es wird deshalb der Gleichmässigkeit wegen in dieser Arbeit die Ketoform zur Anwendung gelangen.

Zum Schluss dieser Abhandlung möchte ich noch eine sehr interessante Beobachtung erwähnen, die bei der Behandlung des 1-Phenyl-3-Chlor-4-Azotoluol-5-Thiopyrazolons mit wässerigem Jodkalium zum Zwecke der Darstellung eines Disulfides eintrat. Die Hydrosulfylgruppe trat aus und Jod ging an seine Stelle. Um nun auch tatsächlich nachzuweisen, dass ein Chlorjodpyrazol entstanden war, wurde das entsprechende Dichlorpyrazol in alkoholischer Lösung mit Jodkalium gekocht. Die gewünschte Veränderung trat aber erst dann ein, wenn das Reaktionsgemisch ganz schwach mit Salzsäure angesäuert wurde, wodurch sich freier Jodwasserstoff bildete, der die Umsetzung quantitativ herbeiführte, indem das Chlor durch Jod verdrängt wurde.

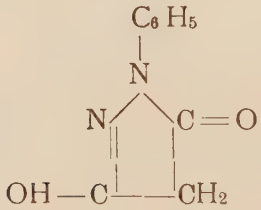
Ein ähnlicher Fall lag in dem Ersatz der Chloratome in den 5-Chlorpyrazolen durch Brom oder Jod vor, wenn dieselben mit Brom oder Jodalkyl erhitzt wurden. A. Michaelis und R. Pasternack[1] hatten bei der Einwirkung von Brommethyl auf das 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol das Brommethylat des entsprechenden Brompyrazols erhalten. U. Voss[2] sowohl wie auch H. Behn[3] gelang es

1) Ber. 32, 2407.
2) Inaug.-Dissert. Rostock 1901.
3) Inaug.-Dissert. Rostock 1900.

die Ersetzbarkeit des Chloratoms durch Brom vermittelst Bromäthyl ohne die gleichzeitige Bildung eines Bromäthylates, sowie durch Jod mittelst Jodmethyl über das betreffende Jodmethylat nachzuweisen, so dass es hiernach möglich ist, sowohl Chlor wie Brom und Jod in die 5-Stellung des Pyrazolkerns nach Belieben eintreten zu lassen.

Experimenteller Teil.

1-Phenyl-3-Hydroxyl-5-Pyrazolon.

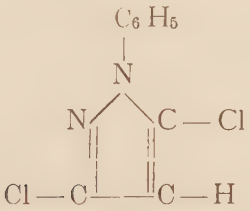


Nach den Angaben von Michaelis und Röhmer[1] wurde als Ausgangsmaterial, das Phenylhydroxylpyrazolon, durch Einwirkung von Chlormalonsäureester auf Phenylhydrazin dargestellt, welches in schönen, zitronengelben, glänzenden Blättchen in der gewünschten Menge resultierte und einen Schmelzpunkt von 192° aufwies. Eine bessere Ausbeute erhielt ich, wenn ich die Angaben der Literatur in folgender Weise ergänzte. Das in die Kölbchen eingefüllte Phenylhydrazin wurde zunächst durch Abkühlen zum Erstarren gebracht, die noch überstehende geringe Menge von Flüssigkeit abgegossen, der tarierte Kolben mit dem festen

1) Ber. 31, 3003.

Phenylhydrazin zurückgewogen und dann erst die berechnete Menge Chlormalonsäureester hinzugegeben. Die Kölbchen wurden, verschlossen mit einem Bunsenventil, bei mässiger Zimmertemperatur aufgestellt. Es trat dann ganz allmählich Reaktion ein, wodurch eine übermässige Bildung von Nebenprodukten verhindert wurde. Im übrigen verfuhr ich nach den oben bezeichneten Angaben.

1-Phenyl-3,5-Dichlorpyrazol.



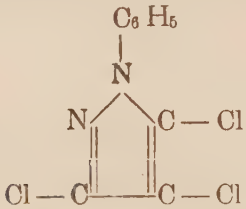
Dieses Phenyldichlorpyrazol ist bereits von A. Michaelis und H. Röhmer[1] durch Einwirkung von überschüssigem Phosphoroxychlorid auf das 1 Phenyl 3-Hydroxyl-5 Pyrazolon bei 150° im Druckrohr erhalten worden. Das nach Vorschrift dargestellte Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und durch Wasserdämpfe übergetrieben. Als Rückstand blieb das aus dem heissen Wasser auskrystallisierende 1-Phenyl-3-Monochlorpyrazolon, welches später noch Verwendung fand. Das Destillat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, um das mit übergerissene Monochlorpyrazolon in Lösung zu halten, und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde, nachdem

1) Ber. 31, 3008.

sie mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet, und der Äther möglichst verdunstet war, im Vakuum bei einem Druck von 16 mm und einer Temperatur von 170—172° destilliert. Das Destillat zeigte nach dem Erstarren einen Schmelzpunkt von 25°.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1-Phenyl-3,5-Dichlorpyrazol.

1-Phenyl-3,4,5-Trichlorpyrazol.



Gleiche Moleküle des Phenyldichlorpyrazols und Phosphorpentachlorid wurden zunächst im Wasserbad zwölf Stunden erhitzt; doch da diese Temperatur keine Veränderung der angewendeten Substanzen herbeigeführt hatte, wurde ein neuer Versuch mit denselben Mengenverhältnissen bei 150° im Druckrohr ausgeführt. Die in dem Rohr befindliche hellgelbgefärbte Flüssigkeit wurde in Eiswasser gegossen, um einen eventuellen Überschuss von Phosphorpentachlorid und das sich intermediär bildende Phosphortrichlorid zu entfernen. Es schied sich sofort eine weisse Krystallmasse aus, die in Petroläther gelöst, in schönen, weissen, durchsichtigen Nadeln. auskrystallisierte, die einen Schmelzpunkt von 96° zeigten.

Die erhaltene Substanz löste sich leicht in Petroläther, Äther, Alkohol und Chloroform, war aber unlöslich in Wasser, Alkalien und konzentrierter wie verdünnter Salzsäure. Letzterer Umstand liess erwarten, dass kein Jodmethylat sich bilden würde, was auch tatsächlich eintrat. Die Substanz ist unzersetzt sublimirbar.

Wie die unten angegebenen Analysen zeigen, hatte ich ein 1-Phenyl-3,4,5-Trichlorpyrazol erhalten:

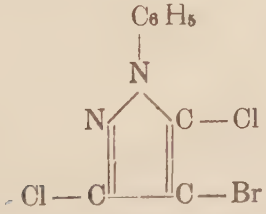
Angew. Substanz 0,1772 g, CO_2 = 0,2822 g, H_2O = 0,0338 g.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_5N_2Cl_3$	
C = 43,63 %	C = 43,43 %
H = 2,02 %	H = 2,13 %

Die Chlorbestimmung, ausgeführt nach Carius, ergab aus 0,1232 g angew. Substanz 0,2125 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_5N_2Cl_3$	
Cl = 43,03 %	Cl = 42.67 %

Einwirkung von Brom auf 1-Phenyl-3,5-Dichlorpyrazol· 1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-Brompyrazol.



Das in Chloroform gelöste Phenyldichlorpyrazol wurde mit einer aequivalenten Menge Brom, welches

auch durch Chloroform verdünnt war, versetzt. Zunächst bildete sich unter lebhafter Einwirkung eine dunkelrotbraune Flüssigkeit, welche stark nach Bromwasserstoff und Brom roch und nach dem Verdunsten des Chloroforms eine feste Masse hinterliess. Diese wurde sodann in einem Schälchen mit verdünnter Natronlauge übergossen, um anhaftendes Brom und Bromwasserstoff zu binden und das ganze einige Zeit auf dem Dampfbad erwärmt. Die Substanz setzte sich als ein hellgelbes, flüssiges Öl zu Boden und erstarrte beim Abkühlen. Die darüberstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und das Pyrazol mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Aus Petroläther umkrystallisiert, resultierten herrliche, lange, weisse, vollkommen durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 85°. Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Phenyldichlorbrompyrazols entsprechen denen des Phenyltrichlorpyrazols. Auch dieser Körper ist unsersetzt sublimierbar.

Die Halogenbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

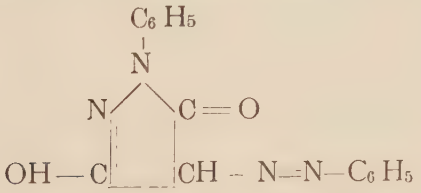
Angew. Subst. 0,2170 g = 0,3518 g Ag Cl + Ag Br.
Differenz nach dem Überleiten von Chlor = 0,0316 g

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9 H_5 N_2 Cl_2 Br$:	
Cl = 24,3 %	Cl = 24,33 %
Br = 27,39 %	Br = 27,14 %

Bei einem Versuch das Phenylchlorbrompyrazol zu reduzieren wurde dasselbe in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung am Rückflusskühler erhitzt und nach und nach in dieselbe metallisches Natrium, in

dünne Scheiben geschnitten, eingetragen. Nachdem sich das Natrium gelöst und ein reichlicher Bodensatz von Chlor- und Bromnatrium sich abgeschieden hatte, wurde die Flüssigkeit mit einem Überschuss von Wasser versetzt und nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbade von überschüssigem Alkohol befreit. Beim Eindampfen bemerkte man schon ein rötliches Öl, welches sich zu Boden setzte. Die sauere Lösung nahm eine violett blaugrüne Färbung an, die beim Zusatz von Alkali in hellgelb überging. Diese trübe alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Trocknen desselben der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein gelbbraunes Öl, welches die Pyrazolinreaktion sehr deutlich zeigte und einen Halogengehalt am Kupferdraht zu erkennen gab, jedoch nicht zum Erstarren zu bringen war. Alle Versuche aus dieser Substanz, die nur in ganz geringer Menge vorlag, einen einheitlichen Körper zu erhalten, blieben erfolglos. Es muss daher hingestellt bleiben, ob ein chlorhaltiges Pyrazolin oder ein Gemenge von 1-Phenylpyrazolin mit einem halogenhaltigen Pyrazol oder Pyrazolin vorlag.

1-Phenyl-3-Hydroxyl-4-Azobenzolpyrazolon.



Diese Verbindung wurde nach den Angaben

von Michaelis und Burmeister[1] dargestellt. In eine Lösung von Phenylhydroxylpyrazolon in verdünnter Natronlauge lässt man bei Eiskühlung unter beständigem Umrühren die Lösung der berechneten Menge des Diazobenzochlorids tropfenweise hinzufliessen. Es beginnt sofort die Ausscheidung eines hellgelben Niederschlags, der aber fast vollständig durch die überschüssige Natronlauge wieder in Lösung geht. Das Reaktionsprodukt wird stark verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, wodurch eine quantitative Fällung des Phenylhydroxylpyrazolonazobenzols erfolgt. Nach dem Absetzen wird die darüberstehende wässerige Flüssigkeit dekantiert und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und möglichst von der anhaftenden Feuchtigkeit getrennt. Aus Eisessig umkrystallisiert wird die Verbindung in glänzenden, goldgelben Blättchen gewonnen, die einen Schmelzpunkt von 232 ° zeigen.

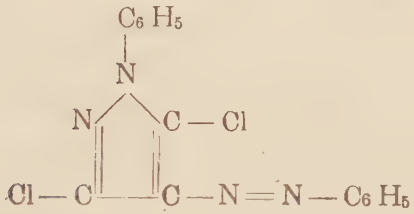
Um quantitative Ausbeuten zu erzielen, muss man mit einer Diazobenzolchloridlösung operieren, die soeben durch freie salpetrige Säure eine Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers erzeugt. Ist zu viel salpetrige Säure vorhanden, so entsteht ein harziges Nebenprodukt, welches die Filtration des erwünschten Körpers erschwert und die Ausbeute entschieden beeinträchtigt.

---

1) Ber. 25, 1511.

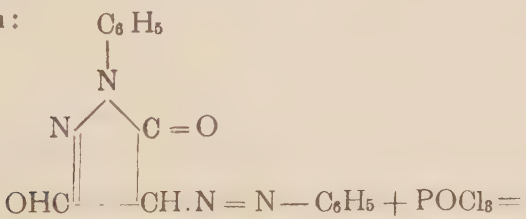
Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 1-Phenyl-3-Hydroxyl-4-Azobenzolpyrazolon.

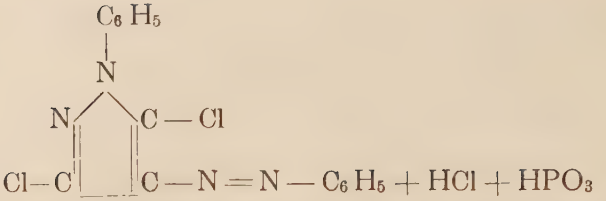
1-Phenyl-3,5-Dichlorpyrazol-4-Azobenzol.



Vollkommen trockenes, krystallisiertes Phenylhydroxylpyrazolonazobenzol wird in Druckröhrchen mit der doppelten molekularen Menge von Phosphoroxychlorid eingeschmolzen. Nach zwölfstündigem Erhitzen im Wasserbad resultiert eine rotbraun gefärbte Flüssigkeit. Dieselbe wird in Eiswasser gegossen, um den Überschuss von Phosphoroxychlorid zu entfernen, wobei das zurückbleibende Öl alsbald zu einer gelbbraunen Masse erstarrt. Diese wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, um sie von der anhaftenden Säure zu befreien und möglichst trocken in Alkohol gelöst. Hieraus krystallisert das Phenyldichlorazobenzolpyrazol in schönen hellgelben, glänzenden, verfilzten Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 115 ° zeigen.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:





Es bildet sich also hier, wie die Gleichung auch angiebt, ein Dichlorpyrazol, indem das Pyrazol in der Phenolform reagiert und beide Hydroxyle durch Chlor ersetzt werden.

Der entstandene Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnter Salzsäure. Konzentrierte Salzsäure wird von ihm gelb gefärbt, jedoch entsteht auf Wasserzusatz keinerlei Trübung oder Fällung, ein Zeichen, dass sich kein salzsaures Salz gebildet hatte. Dementsprechend gelang es auch nicht, ein Jodmethylat des betreffenden Dichlorpyrazols darzustellen trotz mehrfacher Versuche.

Bei der Darstellung obigen Körpers ist besonders darauf zu achten, dass nur vollkommen trockenes und gut krystallisiertes Material zur Verwendung kommt. Anderenfalls entstehen schwarze, harzige Nebenprodukte, die sich schon durch schwarze Ränder beim Eingiessen des Phosphoroxychlorids bemerkbar machen und die Ausbeute, die sonst fast quantitativ verläuft, in erhöhtem Masse herabsetzen. Ferner hüte man sich, einen zu grossen Überschuss von Phosphoroxychlorid zu verwenden, da bei dessen Zersetzung mit Wasser leicht eine zu hohe Temperatur entsteht, die ein Überschmelzen des Chlorpyrazols und damit dessen Zersetzung herbeiführt.

Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

Angew. Subst.: 0,1616 g; CO_2 = 0,3364 g; H_2O = 0,0490 g.

Berechnet:	Gefunden:
für die Formel $C_{15}H_{10}N_4Cl_2$	
C = 56,78 %	C = 56,78 %
H = 3 15 „	H = 3,3 „

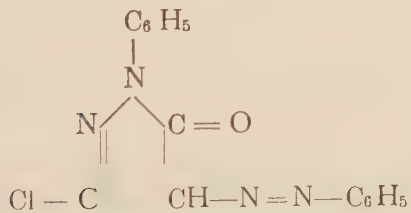
Die Chlorbestimmung, ausgeführt nach Carius, ergab:

Angew. Subst.: 0,1452 g; Ag Cl = 0,1300 g.

Berechnet:	Gefunden:
für die Formel $C_{15}H_{10}N_4Cl_2$	
Cl = 22,4 %	Cl = 22,15 %

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf 1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-Azobenzolpyrazol.

1-Phenyl-3-Chlor-4-Azobenzolpyrazolon.



Das in absolutem Alkohol gelöste Phenyldichlorazobenzolpyrazol wurde mit einem Überschuss von alkoholischem Kali versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Nach einiger Zeit nahm die Flüssigkeit eine etwas dunklere Färbung an, alsdann wurde filtriert und mit verdünnter Essigsäure ganz schwach sauer gemacht.

Aus dieser Lösung krystallisierte ein schön purpurrot gefärbter Körper in kleinen Nadeln aus vom Schmelzpunkt 164 °.

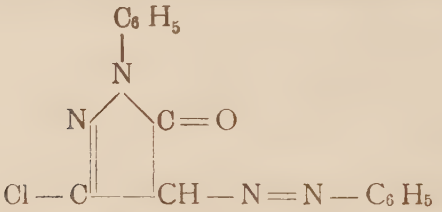
Dieser Körper ist löslich in Alkohol, schwerer in Äther, Petroläther und leicht in wässerigen Alkalien, unlöslich dagegen in Wasser und Säuren.

Die Analyse nach Carius ergab 0,1319 g angew. Subst. 0,0620 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
auf die Formel $C_{15} H_{11} N_4 O Cl$.	
Cl = 11,89 %	Cl = 11,63 %

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das 1-Phenyl-3-Chlor-5-Pyrazolon.

1-Phenyl-3-Chlor-4-Azobenzolpyrazolon.



Bei der Darstellung des 1-Phenyl-3-Chlorpyrazols entsteht, wie oben[1] erwähnt, als Nebenprodukt das 1-Phenyl-3-Monochlorpyrazolon. Diese Verbindung wurde in alkalischer Lösung mit einer berechneten Menge Diazobenzolchlorid versetzt. Es schied sich sofort ein roter Körper aus, der sich im Überschuss des Alkalis wieder löste, aber dann durch Ansäuern mit Salzsäure vollkommen aus-

1) Seite 25, Ber. 31, 3008.

gefällt wurde. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, möglichst von Wasser befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildeten sich schöne purpurrote Nadeln, die ganz dieselben Eigenschaften zeigten, wie die durch alkoholisches Alkali auf das Phenyldichlorazobenzolpyrazol erhaltenen und auch denselben Schmelzpunkt von 164° hatten.

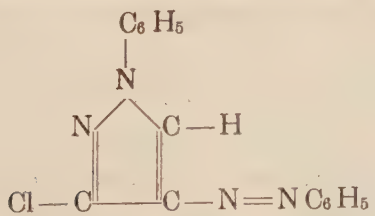
Wie auch eine unten angegebene Analyse zeigt, dürfte es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die eben beschriebenen Verbindungen vollkommen identisch sind, und die Einwirkung des alkoholischen Alkalis auf das 1-Phenyl-3,5-Dichlorazobenzolpyrazol sich nur auf das Cl-Atom in 5-Stellung erstreckt, während das Chlor in 3-Stellung nicht angegriffen worden ist.

Chlorbestimmung:

0,1527 g Substanz lieferten 0,0710 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für die Formel $C_{15} H_{11} N_4 O Cl$	
Cl = 11,89 %	Cl = 11,50 %

Reduktion des 1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-Azobenzolpyrazol. 1-Phenyl-3-Chlor-4-Azobenzolpyrazol.



Zu einer alkoholischen Lösung von Phenyl-

dichlorazobenzolpyrazol wurde konzentrierte wässerige Natronlauge und Zinkstaub hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf dem Dampfbad erwärmt. Es trat sehr bald eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, die aber im Gegensatz zu der gleichen Darstellung des homologen Körpers, der in 4-Stellung eine Azotoluolgruppe hat, keinen Farbenumschlag herbeiführte. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit filtriert. Aus ihr schieden sich kleine gelbe Nädelchen aus, die auf einem Filter gesammelt, mit stark verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und schliesslich nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Nach dem Trocknen zeigten die Krystalle einen Schmelzpunkt von 140 °.

Die erhaltene Verbindung ist leicht löslich in Äther und Petroläther, etwas schwerer in Alkohol. Übergiesst man dieselbe mit konzentrierter Salzsäure, so tritt sofort eine intensive Rotfärbung ein, die auf die Bildung eines salzsauren Salzes schliessen lässt. Jedoch ist dasselbe auf diese Weise nicht zu isolieren, da es schon beim Aufstreichen auf einen Tonteller an der Luft dissoziiert. Selbst beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure ist es noch sehr schwer löslich. Bei Wasserzusatz tritt sofort Dissoziation ein, es scheidet sich die Base mit gelber Farbe aus. In verdünnten Säuren und wässerigen Alkalien ist diese Verbindung vollkommen unlöslich.

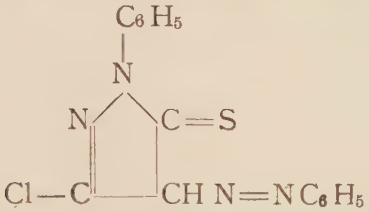
Chlorbestimmung:

0,3488 g Substanz = 0,1758 g Ag Cl.

Berechnet	Gefunden:
auf die Formel $C_{15} H_{11} N_4 Cl$	
Cl = 12,56 %	Cl = 12,46 %.

Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf das 1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-Azobenzolpyrazol.

1-Phenyl-3-Chlor-4-Azobenzol-5-Thiopyrazolon.



Das in Alkohol gelöste Phenyldichlorazobenzolpyrazol wird mit einem Überschuss von gelbem Schwefelammonium versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Nach ganz kurzer Zeit tritt eine rotbraune Färbung ein. Die so erhaltene Flüssigkeit wird stark mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und in einer grossen Schale auf dem Wasserbad möglichst von Alkohol befreit, wodurch ein Zusammenballen des ausgefällten Niederschlags erfolgt und das Absaugen desselben bedeutend erleichtert wird. Der Niederschlag selbst wird in wässeriger, verdünnter Natronlauge heiss gelöst und die erhaltene Lösung nach dem Erkalten von dem ungelösten Teil, der meist aus unveränderter Substanz besteht, abfiltriert. Darauf wird die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure abermals angesäuert, wodurch ein roter Niederschlag entsteht, der nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und möglichst getrocknet wird. In Alkohol gelöst, krystallisiert aus demselben ein schön rotbraun gefärbter Körper in verfilzten Nadeln aus, der bei 138° schmilzt.

Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform und in heissem wässerigem Alkali, unlöslich dagegen in Wasser und Säuren.

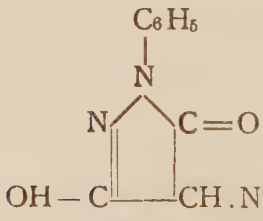
Die Chlorbestimmung, ausgeführt nach Carius, ergab bei 0,1802 g angew. Substanz 0,0782 g Ag Cl.

Berechnet	Gefunden:
für die Formel $C_{15} H_{11} N_4 S Cl$:	
Cl = 11,28 %	Cl = 10,74 %.

Die Schwefelbestimmung, ausgeführt durch Zerstören der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Rohre bei 250° ergab aus 0,2272 g angew. Subst. = 0,1700 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,17 %	S = 10,28 %.

1-Phenyl-3-Hydroxyl-4-p.Azotoluolpyrazolon.



Die Darstellung dieses Körpers ist bereits von Mitscherlich[1] beschrieben. Er wurde in ganz derselben Weise erhalten wie das Phenylhydroxylazobenzolpyrazolon.

Zu einer kalten wässerigen, alkalischen Lösung von Phenylhydroxylpyrazolon wurde unter Eiskühlung

1) Inaug.-Dissert. Rostock 1901.

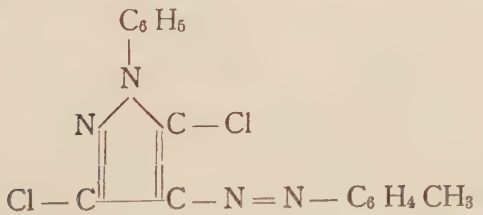
und beständigem Umrühren tropfenweise die berechnete Menge einer p-Diazotoluolchloridlösung hinzugefügt. Zuerst schied sich ein orangerot gefärbter Körper aus, der sich aber in dem überschüssigem Alkali leicht wieder auflöste. Nachdem die entsprechende Menge p. Diazotoluolchlorid hinzugefügt war, wurde die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert, wodurch unter starkem Aufschäumen das Phenylhydroxylazotoluolpyrazolon gefällt wurde. Nach dem Absetzen wurde der gefällte Niederschlag abgesaugt, gut ausgewaschen und, möglichst getrocknet, aus Eisessig umkrystallisiert. Es resultierten orangerot gefärbte glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 253 °.

Auch bei der Darstellung dieses Körpers ist es erforderlich, möglichst von salpetriger Säure freies Diazotoluolchlorid zur Anwendung zu bringen, um gute Ausbeuten zu erzielen.

Die Eigenschaften entsprechen denen in der Litteratur angegebenen.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das 1-Phenyl-3-Hydroxyl-4-p. Azotoluolpyrazolon.

1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-p. Azotoluol-5-Pyrazol.



Vollkommen trockenes und gut krystallisiertes Phenylhydroxylazotoluolpyrazolon wird in Druck-

röhren eingefällt und mit einem Überschuss von je einem Molekül Phosphoroxychlorid übergossen. Die zugeschmolzenen Rohre werden dann zwölf Stunden der Wasserbadtemperatur ausgesetzt. Es bildet sich eine rotbraune Flüssigkeit, die in Eiswasser gegossen, zu einer gelblichen Masse erstarrt. Bei dem Eingiessen in das Wasser ist darauf zu achten, dass die Zersetzung des überschüssigen Phosphoroxychlorids nicht explosionsartig bei allzu hoher Temperatur vor sich geht, da hierbei sehr leicht eine Zersetzung des Phenyldichlorazotoluolpyrazols eintreten kann. Es ist daher ein gutes Kühlen mit Eis und permanentes Rühren bis zum Erstarren der Masse geboten. Am leichtesten wird diese Zersetzung durch einen nur geringen Überschuss an Phosphoroxychlorid verhindert. Die so erhaltene Substanz wird dann auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und möglichst trocken in Alkohol gelöst. Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich hellgelbe, glänzende, verfilzte Nadeln aus, die bei 112° schmelzen. Ihre Eigenschaften entsprechen dem homologen Phenyldichlorazobenzolpyrazol. Sie lösen sich leicht in Alkohol, schwerer in Äther, Chloroform und Petroläther und sind vollkommen unlöslich in Wasser, sämtlichen Alkalien und verdünnten Säuren. Konzentrierte Salzsäure wird beim Kochen mit diesem Körper etwas gelb gefärbt, bildet aber mit ihm kein salzsaures Salz. Versuche, ein Jodmethylat dieser Verbindung zu erhalten, blieben erfolglos.

Auch bei der Darstellung dieses Körpers ist es geboten, nur mit gut krystallisiertem Material zu

arbeiten, da anderenfalls schwarze harzige Massen sehr leicht die Ausbeute stark beeinträchtigen können.

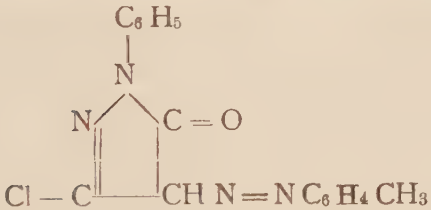
Chlorbestimmung:

Angew. Subst. 0,1444 g = 0,1236 g Ag Cl.

Berechnet	Gefunden:
für die Formel $C_{16} H_{12} N_4 Cl_2$:	
Cl = 21,45 %	Cl = 21,18 %

Einwirkung von alkoholischem Alkali auf 1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-p.Azotoluol-pyrazol.

1-Phenyl-3-Chlor-4-p Azotoluol-pyrazolon.



Das in absolutem Alkohol gelöste Phenyl-dichlorazotoluolpyrazol wird mit konzentrierter, frischer alkoholischer Kalilauge versetzt und einige Stunden auf dem Dampfbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach einiger Zeit färbt sich die Lösung etwas dunkler und durch das entstandene Chorkalium tritt eine Trübung ein, die auf Zusatz von wenig Wasser verschwindet. Die fiiltrierte Lösung wird mit Essigsäure schwach sauer gemacht. Aus dieser Flüssigkeit krystallisiert das betreffende Monochlorpyrazolon in schön rotgefärbten, glänzenden, kleinen Nadeln aus. Dieselben werden auf einem Filter gesammelt, abgesaugt,

mit Wasser gut nachgewaschen, um sie von der anhaftenden Essigsäure resp. dem essigsauren Kali zu befreien und vorsichtig getrocknet. Sie zeigen einen Schmelzpunkt von 85°.

Analog der Azobenzolverbindung ist auch dieses Pyrazolon leicht löslich in Alkohol und wässerigen Alkalien, schwerer dagegen in Äther und Petroläther; unlöslich ist diese Verbindung in Wasser und Säuren.

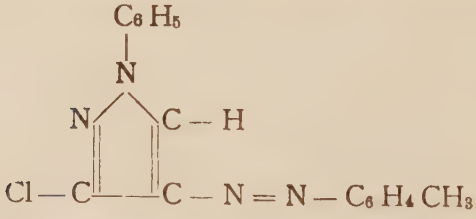
Die Chlorbestimmung nach Carius bestätigt die Annahme der Formel: $C_{16} H_{13} ON_4 Cl$.

Angew. Subst. 0,1510 g = 0,0670 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
11,36 % Cl	11,26 % Cl.

Reduktion des 1-Phenyl-3,5-Dichlor 4-p.Azotoluolpyrazol

1-Phenyl-3-Chlor-4-Azotoluol-5-Pyrazol.



Zu einer alkoholischen Lösung von Phenyldichlorazotoluolpyrazol wurde 40 % tige Natronlauge und Zinkstaub hinzugegeben und das Reaktionsgemisch am Rückflusskühler auf dem Dampfbad erwärmt. Nach ganz kurzer Zeit trat Reaktion ein und die Flüssigkeit färbte sich gelb. In

diesem Augenblick wurde das Kölbchen vom Wasserbad entfernt und die Flüssigkeit filtriert. Hieraus krystallisierten drusenförmig, kleine zitronengelbe, verfilzte Nadeln, die bei 106° schmolzen. Dieselben wurden gesammelt, mit stark verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen, um sie von dem anhaftenden Natriumzinkat zu befreien und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Das gewonnene 1-Phenyl-3-Chlor-4-Azotoluolpyrazol ist leicht löslich in Äther und Petroläther, etwas schwerer in Alkohol. Übergiesst man dasselbe mit konzentrierter Salzsäure so tritt sofort eine intensive Rotfärbung auf. Es bildet sich das salzsaure Salz, das selbst beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure nur sehr schwer in Lösung geht. Bei Wasserzusatz tritt sofort Dissociation ein, es scheidet sich die Base mit hellgelber Farbe aus. In verdünnten Säuren und wässerigen Alkalien ist diese Verbindung vollkommen unlöslich.

Die Chlorbestimmung nach Carius ergab bei 0,1664 g angw. Substanz = 0,0802 g Ag Cl.

Berechnet:

auf die Formel $C_{16} H_{13} N_4 Cl$ = 296,5 Molekularg.

Cl = 11,97 %

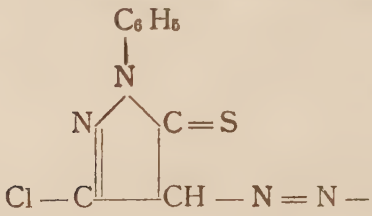
Gefunden:

Cl = 11,92 %

Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf das 1 Phenyl-3,5-Dichlor-4-Azotoluolpyrazol.

I.

1-Phenyl-3-Chlor-4-Azotoluol-5-Thiopyrazolon.



Das in Alkohol gelöste Phenyldichlorazotoluolpyrazol wurde in der Kälte mit einem Überschuss von gelbem Schwefelammonium versetzt. Sofort ging die gelbe Farbe der Pyrazollösung in rotbraun über, aber die Hauptmenge des angewandten Phenyldichlorazotoluolpyrazols wurde durch die wässrige Flüssigkeit gefällt. Nachdem das Reaktionsgemisch zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad gekocht hatte, wurde dasselbe nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Um den Niederschlag kompakter zu erhalten, wurde die Flüssigkeit in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbad erwärmt und möglichst vom Alkohol befreit. Der Niederschlag wurde abgesaugt, ausgewaschen und in heisser möglichst verdünnter Natronlauge gelöst. Der in Natronlange unlösliche Teil wurde von der erhaltenen roten Flüssigkeit getrennt und letztere nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein rotbrauner Körper aus, der auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen

und in Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung krystallisierten rotbraune, glänzende, verfilzte Nadeln aus, die einen Schmelzpunkt von 146° zeigten.

Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol, schwerer in Äther und Petroläther. In heisser verdünnter Natronlauge und kalter Ammoniaklösung sind sie leichter löslich, als in konzentrierter Natronlauge. In Wasser und Säuren sind sie vollkommen unlöslich.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten.

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen waren mit grossen Schwierigkeiten verknüpft weil die Verbindung nur sehr schwer vollkommen verbrannte, und ich somit leicht zu wenig Kohlenstoff erhielt. Im geschlossenen Rohr jedoch gelangte ich schliesslich zu gleichwertigen Resultaten.

I. Angew. Subst. 0,1072 g, CO_2 = 0,2283 g, H_2O = 0,0439 g.

II. Angew. Subst. 0,1095 g, CO_2 = 0,2340 g, H_2O = 0,0462 g.

Berechnet:

für die Formel $C_{16}H_{13}SN_4Cl$

C = 58,44 %;

H = 3,95 %;

Gefunden:

I. C = 58,08 %, II. C = 58,27 %

I. H = 4,54 %, II. H = 4,68 %

Die Schwefelbestimmungen, ausgeführt nach Carius, bestätigten ebenfalls obige Formel.

I. 0,1692g angew. Subst gaben 0,1226g $BaSO_4$;

II. 0,2016g angew. Subst. gaben 0,1383g $BaSO_4$;

Berechnet: Gefunden:

S = 9,75 % I. S = 9,90 %; II. S = 9,42 %

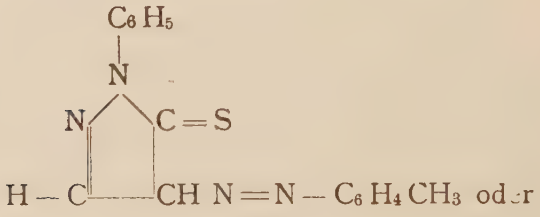
Die Chlorbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

Angew. Subst. 0,1320 g = 0,0575 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,80 %	Cl = 10,77 %

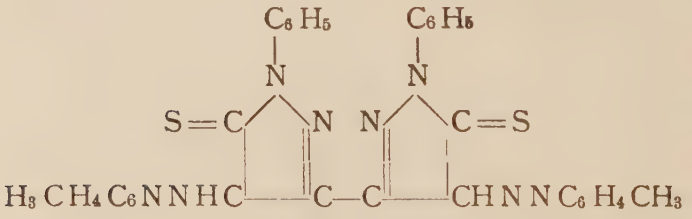
II.

1-Phenyl-4-Azotoluol-5-Thiopyrazolon.



oder

1-Phenyl-5-Thio-4-Azotoluol-3-Bispyrazolon.



Es ist oben angeführt worden, dass bei der Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf das 1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-Azotoluolpyrazol ein zweiter Körper entsteht, der tief dunkel violett ist, hoch schmilzt und kein Chlor mehr enthält. Dieser Körper bildet sich besonders dann, wenn die genannten Substanzen sechs Stunden am Rückflusskühler auf dem Dampfbade erhitzt werden, wobei sich

das beschriebene Thiopyrazolon fast völlig zersetzt. Die Lösung wird alsdann heiss mit Salzsäure angesäuert und mit Wasser verdünnt. Die ausgeschiedene Substanz wird abfiltriert und in kalter Natronlauge gelöst, worin der in grösserer Menge ausgeschiedene Schwefel fast unlöslich ist. Die filtrierte alkalische Lösung wird nochmals mit Salzsäure angesäuert, wodurch eine dunkelrotgefärbte Verbindung ausfällt. Diese wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in Eisessig gelöst. Die erkaltete Eisessiglösung wird, falls sich aus derselben fein verteilter Schwefel ausgeschieden haben sollte, nochmals filtriert und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Es resultieren kleine glänzende, schwarzbraune Kryställchen, die erst bei 232° schmelzen. Die Substanz muss häufiger umkrystallisiert werden, da ihr meistens noch etwas des niedrig schmelzenden Thiopyrazolons anhaftet, ehe es diesen Schmelzpunkt erreicht und am Kupferdraht keine Halogenreaktion mehr zeigt.

Die Ausbeute ist eine überaus geringe. Anscheinend geht durch die längere Einwirkung von Schwefelammonium eine Spaltung innerhalb des Ringes vor sich.

Die Krystalle sind leicht löslich in kaltem Alkali etwas schwerer in Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig. Vollkommen unlöslich dagegen in Wasser und Säuren. Die Schwefelbstimmungen nach Carius ergaben folgende Resultate:

I. Angew. Subst. = 0,1726 g; = 0,1380 g $BaSO_4$.

II. Angew. Subst. = 0,1446 g; = 0,1128 g $BaSO_4$.

Berechnet:

für die Formel: $C_{16} H_{14} N_4 S$.

$S = 11{,}22\ \%$

Gefunden:

I. $S = 10{,}98\ \%$ II. $S = 10{,}72\ \%$

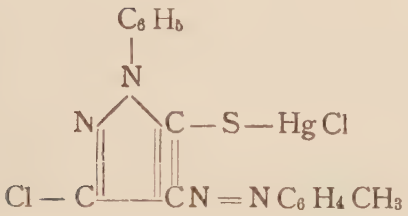
Daraus ergiebt sich, dass in diesem Pyrazolon nur ein Atom Schwefel enthalten sein kann. Ob aber die Verbindung von 1-Phenyl-5-Thio-4-Azotoluolpyrazolon oder ein Bisderivat desselben ist, lässt sich durch die Analyse nicht nachweisen. Wie schon in der Einleitung angegeben, macht der hohe Schmelzpunkt die Annahme eines Bispyrazolons wahrscheinlich.

III.

Die in Natronlauge unlösliche Substanz, die sich bei der Behandlung des Phenyldichlorazotoluolpyrazols mit Schwefelammonium ergab, stellte sich als ein, je nach der Darstellung verschiedenes Gemisch von Phenylchlorazotoluolthiopyrazolon mit Phenyldichlorazotoluolpyrazol heraus.

Der entstandene etwas heller gefärbte, rotbraune, gut krystallisierte Körper schmolz gewöhnlich bei 133°, lieferte aber bei wiederholtem Umkrystallisieren unter völliger Änderung seines Aussehens reines Phenyldichlorazotoluolpyrazol. Durch Behandeln mit Schwefelammonium lieferte diese Verbindung das Thiopyrazolon, musste also vorher durch fremde Körper umhüllt worden sein.

Quecksilbersalz des 1-Phenyl-3-Chlor-4-p.Azotoluol-Thiopyrazolon.



Die alkoholische Lösung des Phenylchlorazotoluolthiopyrazolons wird mit einer alkoholischen Sublimatlösung im Überschuss versetzt. Sofort ändert sich die Färbung der Lösung von rotbraun in hellgelb und es scheidet sich das hellgelbgefärbte Quecksilbersalz in reichlicher Menge aus, das auf einem Filter gesammelt und erst mit heisser Chlornatriumlösung, später mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Giebt die Waschflüssigkeit keine Chlorreaktion mehr, so wird das Salz gut getrocknet und dann aus Toluol umkrystallisiert, aus dem es in ganz kleinen verfilzten Nadeln erhalten werden kann.

Das Quecksilbersalz schmilzt bei 232°, ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich, ausser in heissem Toluol und sehr wenig in Alkohol und Eisessig.

Die Quecksilberbestimmung, nach Zersetzung der organischen Substanz im Druckrohr mit konzentrierter Salpetersäure, ergab folgendes Resultat:

Angew. Subst. = 0,2444 g; = 0,0990 g Hg S.

Berechnet:	Gefunden:
auf die Formel $C_{16} H_{12} N_4 Cl_2 S Hg$.	
Hg = 35,5 %	Hg = 34,92 %

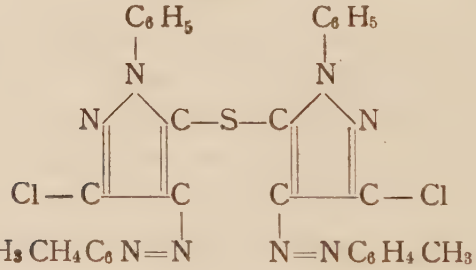
Die Chlorbestimmung ausgeführt nach C a r i u s bewies ebenfalls die Richtigkeit der angenommenen Formel:

Angew. Subst 0,1564; Ag Cl = 0,0782.

Berechnet;	Gefunden:
Cl = 12,61 %	Cl = 12,37 %

Durch Kochen einer Toluollösung von Phenylchlorazotoluolthiopyrazolon mit Quecksilberoxyd entsteht ebenfalls ein gelbes Quecksilbersalz, welches in 5-Stellung mit zwei Pyrazolkernen verknüpft ist und einen Schmelzpunkt von 240—241° zeigt.

Darstellung des Sulfids des 1-Phenyl-3-Chlor-4-Azotoluol-5-Bispyrazolons.



Gleiche Moleküle Phenyldichlorazotoluolpyrazol und Phenylchlorazotoluolthiopyrazolon wurden in einem kleinen Porzellanschälchen auf freier Flamme durch allmähliges Erhitzen zusammengeschmolzen. Es entwickelte sich zunächst ein stechender Geruch nach Salzsäure. Bei noch höherem Erhitzen entwickelten sich rote Dämpfe, anscheinend durch Sublimation des angewendten Thiopyrazolons. Das Reaktionsprodukt bildete nach dem Erkalten eine feste, rotbraune, glasige Masse.

Diese wurde in Alkohol gelöst, die Lösung längere Zeit mit Tierkohle gekocht und die erhaltenen Krystalle einigemal Umkrystallisiert. Es resultierten so goldgelbe, glänzende kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 180°.

Dieses Sulfid ist unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und Säuren, löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig.

Zu derselben Verbindung gelangte ich auf die Weise, dass ich die, bei der Darstellung von Thiopyrozolon in Alkali erhaltene unlösliche Substanz, zusammenschmolz und in gleicher Weise weiter behandelte, ein Beweis, dass tatsächlich ein Gemisch der beiden Körper vorlag.

Die Schwefelbestimmungen nach Carius ergaben folgende Resultate:

I. Angew. Subst. 0,2608 g; = 0,0864 g $BaSO_4$.

II. Angew. Subst. 0,2540 g; = 0,0952 g $BaSO_4$.

Berechnet:

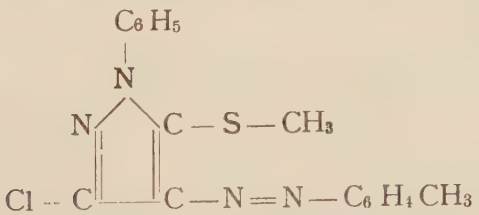
für die Formel $C_{32}H_{24}N_8Cl_2S$

$S = 5{,}13\ \%$

Gefunden:

I. $S = 4{,}55\ \%$; II. $S = 5{,}14\ \%$.

Darstellung des Methylesters des 1-Phenyl-3-Chlor-4-p. Azotoluol-5-Thiopyrazolons.



Das Phenylchlorazotoluolthiopyrazolon wurde in

wenig alkoholischer Kalilauge gelöst und zu dieser konzentrierten Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl hinzugefügt. Nach kurzem Erwärmen schied sich ein hellgelber krystallinischer Körper aus, der auf einem Filter gesammelt und mit verdünnter Natronlauge, Wasser und Alkohol nachgewaschen wurde. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, resultierten schöne goldgelbe Blättchen, die einen Schmelzpunkt von 109 ° zeigten.

Die erhaltene Verbindung ist leicht löslich in Äther, Petroläther und Alkohol, unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren, sehr schwer löslich in konzentrierter Salzsäure, woraus sie durch Wasserzusatz wieder abgespalten wird.

Weniger günstige Ausbeute wurde erzielt, wenn ich die Darstellung dieses Methylpyrazols in wässeriger Lösung vornahm.

Besondere Schwierigkeiten bereitete die Schwefelbestimmung. Erst nach vierundzwanzigstündiger Einwirkung von konzentrierter, rauchender Salpetersäure auf die Substanz bei einer Temperatur von 300 ° im Druckrohr wurde eine vollkommene Zersetzung des Thiomethylesters erreicht. Es bilden sich anscheinend säurelösliche Sulfone, die mit $BaCl_2$ keine Fällung erzeugen.

Die Schwefelbestimmung ergab:

Angew. Subst.: 0,2365 g; = 0,1656 g $BaSO_4$.

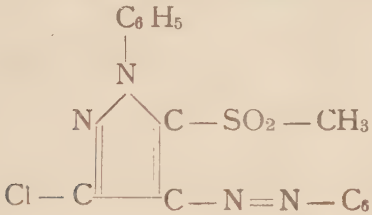
Berechnet:	Gefunden:
für die Formel $C_{17}H_{15}N_4ClS$	
S = 9,34 %	S = 9,61 %

Die Chlorbestimmung, ausgeführt nach Carius stimmte ebenfalls auf die obige Formel:

Angew. Subst 0,2110 g; = 0,0876 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,36 %	Cl = 10,27 %

Darstellung des Methylsulfons des 1-Phenyl 3-Chlor-4-p. Azotoluol-5-Thiopyrazolons.



Zu einer erkalteten essigsauren Lösung des 1 - Phenyl - 3 - Chlor - 4 - Azotoluol - 5 - Thiomethylesterpyrazols setzt man solange tropfenweise eine konzentrierte Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis die Violettfärbung nicht mehr verschwindet. Diese Flüssigkeit wird mit Natronlauge alkalisch gemacht. Es scheidet sich sofort neben Mangansuperoxyd ein hellgelber Körper, zu Klumpen zusammengeballt, aus. Der Gesamtrückstand wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, getrocknet und dann auf dem Wasserbad am Rückflusskühler mit Alkohol ausgezogen. Aus der filtrierten alkoholischen Flüssigkeit krystallisiert in schön orangegelben, glänzenden Nädelchen zu Drusen vereinigt, das Sulfon aus, das einen Schmelzpukt von 152 ° zeigt.

Dass durch die Oxydation des Schwefels kein Sulfoxyd entstanden ist, sondern das Sulfon, geht daraus hervor, dass die erhaltene oxydierte Ver-

bindung durch Behandeln mit naszierenden Wasserstoff (Alkali und Zink) nicht verändert wird, sondern denselben Schmelzpunkt 152 ° behält. Auch ist nicht anzunehmen, dass die CH_3-Gruppe sowohl in 4- als in 5-Stellung durch die Oxydation in COOH-Gruppen übergeführt werden, da die Verbindung in Alkali unlöslich ist.

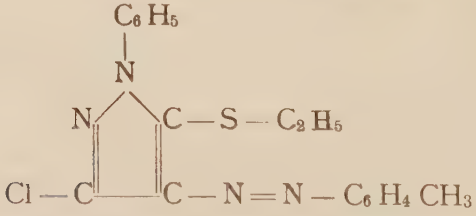
Das Sulfon ist löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig; unlöslich dagegen in Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren. Von konzentrierter Salzsäure wird es beim Kochen etwas gelöst.

Auch bei dieser Verbindung war es erforderlich, die Zersetzung im Druckrohr bei 300 ° mindestens vierundzwanzig Stunden lang fortzusetzen, da sonst die Substanz nicht vollkommen aufgeschlossen wird.

Die auf diese Weise ausgeführte Schwefelbestimmung ergab bei 0,2000 g angewendeter Substanz = 0,1294 $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
auf die Formel $C_{17}H_{15}N_4O_2ClS$		
	S = 8,55 %	S = 8,88 %

Darstellung des Aethylesters des 1-Phenyl-3-Chlor-4-p.Azotoluol-5-Thiopyrazolons.



Analog der Darstellung des Methylesters wurde

eine konzentrierte Lösung des Phenylchlorazotoluol-thiopyrazolon in alkoholischer Kalilauge mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl versetzt und dieses Gemisch kurze Zeit auf dem Dampfbad erwärmt. Aus dieser Flüssigkeit schied sich ein hellgelber Körper aus, der auf einem Filter gesammelt, mit verdünnter Natronlauge, Wasser und wenig Alkohol gewaschen wurde.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schieden sich schöne, lange, goldgelbe, glänzende Nadeln aus, die einen Schmelzpunkt von 112° zeigten.

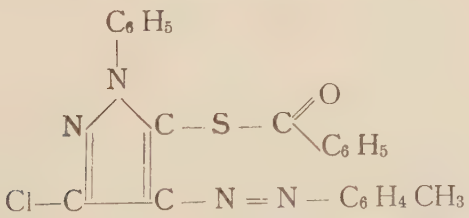
Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung sind dieselben wie beim Methylester angegeben. Auch hier ist es nur durch längeres Erhitzen im Druckrohr bei hoher Temperatur möglich, die Substanz vollkommen aufzuschliessen.

Die Schwefelbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

Angew. Subst. 0,1200 g; = 0,0804 g $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden:
auf die Formel $C_{18}H_{17}N_4ClS$:	
S = 8,97 %	S = 9,20 %

Darstellung des des 1-Phenyl-3-Chlor 4-p. Azotoluol-5-Thiobenzoylpyrazolons.



Das in wässerigem Alkali gelöste Phenylchlor-

azotoluolthiopyrazolon wurde mit einem geringen Überschuss von Benzoylchlorid solange geschüttelt, bis der stechende Geruch nach letzterem verschwunden war. Die Farbe der Flüssigkeit war von rot in hellgelb übergegangen und es schieden sich gelbe Flocken in derselben aus. Da die Flüssigkeit schwer zu filtrieren war, wurde sie mit Äther ausgeschüttelt, in dem sich die gelben Flocken glatt lösten. Die ätherische Lösung wurde hierauf von der wässerigen im Scheidetrichter getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und filtriert. Der Äther wurde auf dem Dampfbade abdestilliert, wobei noch Spuren des anhaftenden Benzoylchlorids übergingen. Es blieb ein rotgelbes Öl zurück, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Aus verdünntem Alkohol schieden sich schöne, glänzende, gelbrote Nadeln drusenförmig aus, die einen Schmelzpunkt von 125° zeigten.

Die Nadeln sind löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig; unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren. Von konzentrierter Salzsäure werden sie nur sehr schwer gelöst. Beim Kochen mit alkoholischem Alkali werden sie verseift und spalten sich bei Säurezusatz in Thiopyrazolon und Benzoesäure.

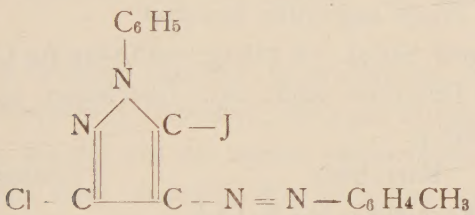
Eine andere Darstellungsweise analog der des Methylesters durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine konzentrierte Lösung des Thiopyrazolons in alkoholischem Alkali ist ebenfalls anwendbar und gibt eine bessere Ausbeute.

Die Schwefelbestimmung nach Carius ergab bei 0,2144 g angewandter Substanz 0,1164 g $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden:
auf die Formel $C_{23}H_{17}N_4ClOS$:	
$S = 7{,}39\ \%$	$S = 7{,}45\ \%$

Einwirkung von Jodjodkalium auf das 1-Phenyl-3-Chlor-4-p. Azotoluol-5-Thiopyrazolon.

1-Phenyl-3-Chlor-4-p. Azotoluol-5-Jodpyrazol.



Eine wässerige alkalische Lösung von Phenylchlorazotoluolthiopyrazolon wurde zum Zweck der Bildung eine Disulfides mit einer konzentrierten wässerigen Jodjodkaliumlösung versetzt. Die rotgefärbte Lösung nahm dabei unter Trübung eine gelbe Farbe an. Es wurde dann noch soviel Jodjodkaliumlösung zugesetzt, dass die dunkle Farbe derselben hervortrat, also sicher Jod im Überschuss vorhanden war. Um letzteres zu entfernen, wurde dem Reaktionsgemisch Kalilauge bis zur deutlichen alkalischen Reaktion hinzugefügt, auf dem Dampfbad etwas erwärmt und dann in viel Wasser gegossen, wodurch sich der gelbe Niederschlag besser abschied. Derselbe wurde dann auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und in vredünntem Alkohol gelöst.

Die aus dieser Lösung ausgeschiedenen Blättchen hatten eine orangegelbe Farbe, schmolzen bei 143° und zeigten sich frei von Schwefel, enthielten dagegen Jod und Chlor in reichlicher Menge. Ihre Löslichkeitsverhältnisse entsprachen genau denen des Phenyldichlorazotoluolpyrazols.

Es lag danach ein 1-Phenyl-3-Chlor-4-Azotoluol-5-Jodpyrazol vor, sodass also die SH-Gruppe durch Jod ersetzt worden war.

Die Halogenbestimmung nach Carius ausgeführt, ergab folgendes Resultat:

Angew. Subst. = 0,1732 g; = 0,1546 g Ag Cl + Ag J

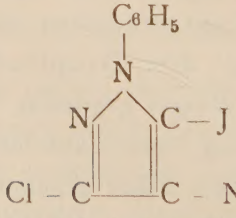
Die Differenz nach dem Überleiten von Chlor war 0,0378 g.

Berechnet	Gefunden:
für die Formel $C_{16} H_{12} N_4 Cl J$:	
Cl = 8,40 %	Cl = 8,34 %
J = 30,05 %	J = 30,01 %

Diese Verbindung liess sich noch leichter durch direkte Einwirkung von Jodkalium auf das 1-Phenyl-3,5 Dichlor-4-Azotoluolpyrazol wie folgt erhalten.

Einwirkung von Jodkalium auf das 1-Phenyl-3,5-Dichlor-4-p. Azotoluolpyrazol.

1-Phenyl-3-Chlor-4-p. Azotoluol-5-Jodpyrazol.



Das in Alkohol gelöste Phenyldichlorazotoluol-

pyrazol wird mit einer konzentrierten wässerigen Jodkaliumlösung versetzt und längere Zeit auf dem Dampfbad am Rückflusskühler gekocht. Es ist zunächst auch bei längerer Einwirkung keine Reaktion bemerkbar. Setzt man aber diesem Gemisch einige Tropfen Salzsäure hinzu, so dass Jodwasserstoff gebildet wird, so geht die Reaktion schnell vor sich, indem die Flüssigkeit eine dunklere Färbung annimmt. Dieselbe wird etwas mit Wasser versetzt, um das gebildete Chlorkalium in Lösung zu halten und filtriert.

Nach kurzem Stehen krystallisieren aus ihr kleine gelbgefärbte Blättchen, die zwar etwas dunkler aussehen, als die auf die vorher beschriebene Weise erhaltenen, aber dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt von 143° besitzen.

Die Analyse nach Carius bestätigte diese Annahme:

Angew. Subst. 0,2314 g; = 0,2102 g Ag Cl + Ag J.
Differenz nach dem Überleiten von Cl = 0,0538 g.

Berechnet	Gefunden:
für die Formel $C_{16} H_{12} N_4 Cl J$:	
Cl = 8,40 %	Cl = 8,36 %
J = 30,05 %	J = 30,82 %.

Nach Zusammenschmelzen dieser Verbindung mit Natrium, wurde qualitativ in dem Auszug dieser Schmelze Jod und Chlor neben einander nachgewiesen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich diese Untersuchungen anstellte, auch an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung und seine wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu teil wurden, meinen tiefempfundenen Dank auszusprechen.